

BEST AVAILABLE COPY

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

505, 141
Rec'd PCT/PTO 20 AUG 2004

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



10/505141

(43) 国際公開日
2003 年 8 月 28 日 (28.08.2003)

PCT

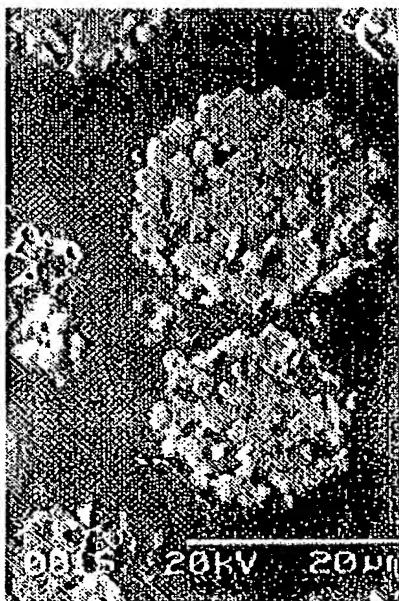
(10) 国際公開番号
WO 03/070642 A1

- (51) 国際特許分類: C01G 45/02, H01M 4/58, 10/40
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/01877
- (22) 国際出願日: 2003 年 2 月 20 日 (20.02.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-44877 2002 年 2 月 21 日 (21.02.2002) JP
特願2002-195797 2002 年 7 月 4 日 (04.07.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東ソー株式会社 (TOSOH CORPORATION) [JP/JP]; 〒746-8501 山口県 新南陽市 開成町 4 5 6 0 番地 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 津久間 孝次 (TSUKUMA, Koji) [JP/JP]; 〒305-0035 茨城県 つくば市 松代一丁目 20-7 Ibaraki (JP). 国吉 実 (KUNIYOSHI, Minoru) [JP/JP]; 〒753-0212 山口県 山口市 下小鯖字山の神 8 8 7-3 7 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 小栗 昌平, 外 (OGURI, Shohei et al.); 〒107-6028 東京都 港区 赤坂一丁目 1 2 番 3 2 号 アーク森ビル 2 8 階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: LITHIUM MANGANESE COMPOSITE OXIDE GRANULAR SECONDARY PARTICLE, METHOD FOR PRODUCTION THEREOF AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: リチウムマンガン複合酸化物顆粒二次粒子、その製造方法及びその用途



(57) Abstract: A granular secondary particle formed by the agglomeration of crystalline primary particles of a lithium manganese composite oxide, characterized in that a great number of open pores having a micrometer size are present within the granular secondary particle, the average diameter of the open pores is in the range of 0.5 to 3 μ m, and the total volume of the open pores is in the range of 3 to 20 vol. % relative to the total volume of the granular secondary particle; and a method for producing the granular secondary particle, which comprises providing a slurry having, dispersed therein, a fine powder of an oxide of manganese, a lithium source, and optionally a compound containing one or more elements selected from among Al, Co, Ni, Cr, Fe and Mg and optionally an agent for forming open pores, subjecting the slurry to spray drying, to thereby form granules, and then firing the granules at a temperature of 700 to 900°C.

[続葉有]

WO 03/070642 A1



特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明は、リチウムマンガン複合酸化物の結晶一次粒子が集合してなる顆粒二次粒子であって、顆粒内にマイクロメートルサイズの開気孔が多数存在し、その開気孔の平均径が0.5～3 μ mの範囲にあり、且つその開気孔の全体積が、顆粒全体積に対して平均3～20 vol. %の範囲にあるリチウムマンガン複合酸化物顆粒二次粒子を提供する。この粒子は、高出力特性を示す非水電解質二次電池の構成材料として適する。

また、本発明は、マンガン酸化物の微粉末とリチウム源、任意化合物として、Al, Co, Ni, Cr, Fe, 及びMgから選ばれる1種以上の元素を含む化合物及び開気孔形成剤を分散したスラリーを噴霧乾燥により顆粒化した後、700～900℃の温度で焼成する上記リチウムマンガン複合酸化物顆粒二次粒子の製造方法を提供する。

明 細 書

リチウムマンガン複合酸化物顆粒二次粒子、その製造方法及びその用途

技術分野

本発明は、リチウムマンガン複合酸化物粉末及びその製造方法、並びに該粉末の用途である非水電解質二次電池に関する。

背景技術

リチウムマンガン複合酸化物を非水電解質二次電池の正極活物質として使用する際、結晶一次粒子が焼結した適当な大きさの顆粒二次粒子からなる粉末が用いられている。顆粒二次粒子の製造方法としては、従来からいくつかの方法が適用されてきた。例えば、特開 2 0 0 0 - 1 6 9 1 5 1 号公報には電解二酸化マンガンと炭酸リチウムの反応からリチウムマンガン複合酸化物を得る際、出発物質である電解二酸化マンガンの大きさを粉碎調整することにより、反応後もその大きさを保った顆粒二次粒子とする方法が、特開平 1 0 - 1 7 2 5 6 7 号公報には、電解二酸化マンガンを粉末を水溶性リチウム化合物の水溶液に分散させたスラリーを噴霧乾燥し、造粒して顆粒二次粒子とする方法が、また、特開平 1 0 - 2 2 8 5 1 5 号公報及び特開平 1 0 - 2 9 7 9 2 4 号公報には、微粉末をローラコンパクター等を用い圧密・塊成化して顆粒二次粒子とする方法が開示されている。

これらの開示資料からも知られるように、従来は電池の体積当たりの放電容量を高める観点から、顆粒二次粒子をできるだけ緻密にし、粉末の充填密度を高くすることに重点がおかれてきた。従って、これまで顆粒二次粒子の組織、特に内在する気孔について特徴付けた例は少ない。

顆粒二次粒子に内在する気孔について特徴付けたものとしては、例えば特開 2 0 0 2 - 7 5 3 6 5 号公報がある。これは、正極活物質の粒子内部に空孔を形成させることによりハイレート充放電特性およびサイクル特性に優れる正極活物質を提供しようとするものである。しかしこの空孔は閉孔であり、空孔が粒子外部環境と通じていないので、電解液へのリチウムイオンの拡散が十分におこなわれ

ておらず、ハイレート特性およびサイクル特性の改善が不十分なものであった。即ち、上記公報第5頁の表2に、ハイレート充放電特性として2.0クーロン通電した時の容量と0.2クーロン通電した時の容量の比で評価しているが、その容量比は90%以下となり、ハイレート充放電特性としては不十分である。

発明の開示

本発明は、リチウムマンガ複合酸化物の顆粒二次粒子の組織制御、特に顆粒二次粒子内の開気孔形態に着目してなされたものである。

本発明の目的は、高出力特性を示す非水電解質二次電池の構成材料として適するリチウムマンガ複合酸化物正極活物質及びその製造方法を提供することを目指す。

本発明の他の目的は、優れた特性を有する上記リチウムマンガ複合酸化物正極活物質を用いた非水電解質二次電池を提供することにある。

本発明によれば、下記のリチウムマンガ複合酸化物、その製造方法、及び非水電解質二次電池が提供されて、本発明の上記目的が提供される。

(1) リチウムマンガ複合酸化物の結晶一次粒子が集合してなる顆粒二次粒子であって、

顆粒二次粒子内にマイクロメートルサイズの開気孔が多数存在し、その開気孔の平均径が0.5～3μmの範囲にあり、且つその開気孔の全体積が、顆粒二次粒子全体積に対して平均3～20vol.%の範囲にあることを特徴とするリチウムマンガ複合酸化物顆粒二次粒子。

(2) 顆粒二次粒子の比表面積が0.2～1.0m²/g、顆粒二次粒子の平均径が5～30μm、顆粒二次粒子を構成する結晶一次粒子の平均径が0.5～4.0μmであることを特徴とする上記(1)に記載のリチウムマンガ複合酸化物顆粒二次粒子。

(3) 組成式 $Li_xM_yMn_{3-x-y}O_{4-z}F_z$ (式中、X、Y、Zは、各々X=1.0～1.2、Y=0～0.3、Z=0～0.3の範囲の数を表し；Mは、Al, Co, Ni, Cr, Fe, 及びMgから選ばれる1種以上の元素を表す) で表示されることを特徴とする上記(1)に記載のリチウムマンガ複合酸化物顆

粒二次粒子。

(4) 上記(1)に記載のリチウムマンガン複合酸化物顆粒二次粒子に不純物として含まれるホウ酸化合物の含有量が、リチウムマンガン系複合酸化物中のマンガンとホウ素とのモル比(B/Mn)で、0.0005未満であることを特徴とするリチウムマンガン複合酸化物顆粒二次粒子。

(5) 不純物として含まれるホウ酸化合物が、ホウ酸リチウム及び／又はホウ酸リチウムナトリウムであることを特徴とする上記(4)に記載のリチウムマンガン複合酸化物顆粒二次粒子。

(6) マンガン酸化物の微粉末と炭酸リチウムの微粉末、又はマンガン酸化物の微粉末と炭酸リチウム微粉末と上記(3)に記載のMの元素を含む化合物を分散したスラリーを噴霧乾燥により顆粒化した後、700～900℃の温度で焼成することを特徴とする上記(1)に記載のリチウムマンガン複合酸化物顆粒二次粒子の製造方法。

(7) マンガン酸化物の微粉末及び炭酸リチウムの微粉末の平均粒子径が1 μm以下であることを特徴とする上記(6)に記載のリチウムマンガン複合酸化物顆粒二次粒子の製造方法。

(8) マンガン酸化物の微粉末とリチウム源と開気孔形成剤、又はマンガン酸化物の微粉末と炭酸リチウム微粉末と上記(3)に記載のMの元素を含む化合物と開気孔形成剤を分散したスラリーを、噴霧乾燥により顆粒化した後、700～900℃の温度で焼成することを特徴とする上記(1)に記載のリチウムマンガン複合酸化物顆粒二次粒子の製造方法。

(9) 開気孔形成剤が、平均粒子径1 μm以下であり、且つ加熱により消失する物質であることを特徴とする上記(8)に記載のリチウムマンガン複合酸化物顆粒二次粒子の製造方法。

(10) スラリー中に、マンガン、リチウム、フッ素及び上記(3)に記載のM以外の元素の化合物であって、且つ開気孔形成剤ではない化合物を添加剤として加えることを特徴とする上記(6)に記載のリチウムマンガン複合酸化物粉末の製造方法。

(11) 添加物がホウ素化合物であり、該化合物を、マンガンとホウ素とのモ

ル比 (B/Mn) で、 $0.0005 \sim 0.05$ の範囲内で、スラリー中に加え、焼成後水洗によりホウ素を、該モル比 (B/Mn) が 0.0005 未満になるまで、除去することを特徴とする上記 (10) に記載のリチウムマンガン複合酸化物顆粒二次粒子の製造方法。

(12) 正極活物質として、上記 (1) に記載のリチウムマンガン複合酸化物粉末を用いることを特徴とする非水電解質二次電池。

図面の簡単な説明

第1図は、実施例2における試料の顆粒二次粒子の断面写真である。

第2図は、比較例2における試料の顆粒二次粒子の断面写真である。

第3図は、比較例6における試料の顆粒二次粒子の断面写真である。

第4図は、実施例2、比較例2及び比較例6における試料の放電レート特性を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、リチウムマンガン複合酸化物の顆粒二次粒子に存在する開気孔の大きさと量が、この酸化物を正極活物質とする非水電解質二次電池の放電レート特性 (特開2002-75365号公報でのハイレート充放電特性と対応する特性) を支配する因子であることを見出すことによって成し遂げられた。すなわち、本発明のリチウムマンガン複合酸化物顆粒二次粒子は、粒子内にマイクロメートルサイズの開気孔が網目状に多数存在し、その孔の大きさが平均径として $0.5 \sim 3 \mu m$ の範囲にあり、且つその量が顆粒体積に対して平均 $3 \sim 20 vol. \%$ の範囲にあることを特徴とする。

最大の特徴は、顆粒二次粒子 (以下、単に「顆粒」と略称することもある) 内にマイクロメートルサイズの開気孔を網目状に多数存在させることにある。この結果として、電池の放電レート特性の向上が図れる。

マイクロメートルサイズの開気孔は大きさと量で規定され、大きさは平均径として $0.5 \sim 3 \mu m$ 、量は顆粒体積に対して平均 $3 \sim 20 vol. \%$ である。開気孔の平均径が $0.5 \mu m$ 未満では電池の放電レート特性が低下する。また、 3

μm を超える開気孔になると顆粒の強度を保つことが困難となる。最も好ましい平均径は $1.0 \sim 2.5 \mu\text{m}$ の範囲である。

開気孔の割合が $3 \text{ vol. } \%$ 未満では電池の放電レート特性が低下し、また $20 \text{ vol. } \%$ を超えると電極材料として要求される高い粉末充填密度を確保することが困難となる。最も好ましい開気孔の割合は $5 \sim 15 \text{ vol. } \%$ である。

なお、開気孔の平均径及び量は開気孔を球形近似して求められる値であり、測定方法として顆粒の切断面の走査型電子顕微鏡写真を撮り、画像解析処理する方法によって知ることができ、ここでは気孔数 500 個以上の平均から求めた個数平均値とする。

本発明の顆粒二次粒子は、開気孔を多数有する以外に、好ましくは、比表面積が $0.2 \sim 1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均径が $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 、顆粒を構成する結晶一次粒子の平均径が $0.5 \sim 4.0 \mu\text{m}$ であることによってさらに特徴付けられる。これらの値は正極活物質として二次電池性能を最大限引き出すために特定される。例えば比表面積 $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えたり、或いは結晶一次粒子径 $0.5 \mu\text{m}$ 未満では、 50°C 以上の温度において、充放電容量のサイクル劣化が顕著となるので好ましくなく、比表面積 $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満、或いは結晶一次粒子径 $4.0 \mu\text{m}$ を超えると放電レート特性の低下をきたすので好ましくない。顆粒二次粒子の平均径は $5 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲外になると、シート電極を構成する上で不都合となり適切でない。

本発明のリチウムマンガン複合酸化物は、好ましくは、組成式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{3-x-y}\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ （式中、 X 、 Y 、 Z は、各々 $X=1.0 \sim 1.2$ 、 $Y=0 \sim 0.3$ 、 $Z=0 \sim 0.3$ の範囲の数を表し； M は、 Al ， Co ， Ni ， Cr ， Fe ，及び Mg から選ばれる1種以上の元素を表す）で表示される。充放電容量と充放電繰返し安定性を決定する上で、 Li 含量を示す X と元素 M の含量を示す Y は重要で、特に好ましい X 、 Y の範囲として、 $X=1.05 \sim 1.15$ 、 $Y=0.05 \sim 0.25$ 、かつ $X+Y=1.15 \sim 1.30$ を満たす範囲が挙げられる。

ホウ酸化合物が一定量以上顆粒の表面及び開気孔内部に存在すると電池性能に悪影響を及ぼす。ホウ酸化合物が電池性能に影響しない好ましい量の範囲は、マ

ンガンに対するホウ素のモル比 (B/Mn) で、 0.0005 未満であり、 0.0003 未満であることがさらに好ましい。

本発明の顆粒二次粒子の製造方法は、マンガン酸化物の微粉末と炭酸リチウムの微粉末を分散したスラリーを噴霧乾燥により顆粒化した後、 $700 \sim 900^{\circ}\text{C}$ の温度で焼成すること、又はマンガン酸化物の微粉末とリチウム源および開気孔形成剤を分散したスラリーを、噴霧乾燥により顆粒化した後、 $700 \sim 900^{\circ}\text{C}$ の温度で焼成することを特徴とする。

マンガン酸化物の粉末としては、電解二酸化マンガン、化学合成二酸化マンガン、 Mn_3O_4 、 Mn_2O_3 等が挙げられる。

リチウム源としては、水溶性の水酸化リチウム、硝酸リチウム等や、水に不溶性の炭酸リチウムが挙げることができる。水に不溶性の炭酸リチウムをリチウム源として用いる場合は、この炭酸リチウムが開気孔形成剤としても働くため、炭酸リチウム及びマンガン酸化物の粒子サイズが気孔の大きさを支配する因子として重要となる。その粒子サイズはサブミクロンオーダーが適当であり、炭酸リチウムとマンガン酸化物混合粉末の平均粒子径として $1\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.3 \sim 0.7\ \mu\text{m}$ の範囲がさらに好ましい。このような粒子サイズはマンガン酸化物の粉末と炭酸リチウムの粉末を水に入れ、粉碎混合することで容易に達成される。粉碎混合装置としては、ボールミル、振動ミル、湿式媒体攪拌式ミル等が使用できる。

なお、開気孔の全体積を大きくしたい場合には、炭酸リチウム以外の開気孔形成剤を添加してもよい。

リチウム源として、炭酸リチウムの他に水溶性の水酸化リチウム、或いは硝酸リチウム等をリチウム源として使用できる。

この場合、開気孔形成剤を使用しなければならず、該開気孔形成剤の粒子サイズが気孔の大きさを支配する因子として重要となる。その粒子サイズはサブミクロンオーダーが適当であり、具体的には $1\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.3 \sim 0.7\ \mu\text{m}$ の範囲がさらに好ましい。開気孔形成剤の粒子サイズは、マンガン酸化物の粉末とリチウム原料および開気孔形成剤粉末を水に入れ、湿式粉碎混合することで容易に達成される。粉碎混合装置としては、ボールミル、振動ミル、湿式媒体

攪拌式ミル等が使用できる。

開気孔形成剤としては、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、グラファイト等に例示されるような、加熱により消失する物質を用いる。

開気孔形成剤の量および炭酸リチウムの量により気孔量が制御できる。気孔量は顆粒体積に対して平均3～20 vol. %が好ましく、5～15 vol. %が最も好ましい。

湿式粉碎混合されたスラリーは噴霧乾燥により顆粒化される。噴霧乾燥はスラリーを回転ディスク、或いは流体ノズルで噴霧し、液滴を熱風で乾燥する通常のスプレードライヤーで行うことができる。顆粒化の方法として、噴霧乾燥以外の方法例えば液中造粒法、転動造粒法等が適用できるが、噴霧乾燥が最も工業的に有利である。

本発明のリチウムマンガン複合酸化物の二次正極材料としての性能を高める目的で、マンガン、リチウム以外の元素の化合物、例えばアルミニウム、クロム等の化合物を加えることがしばしば行われている。元素Mの化合物を加える場合はその元素の酸化物、または酸化物の前駆物質（水酸化物等）の形で加えるのがよく、その添加方法は湿式粉碎混合の前にマンガン酸化物と炭酸リチウムからなるスラリーに添加することが適切である。

前記(11)に記載のホウ素化合物の添加は、リチウムマンガン複合酸化物の結晶一次粒子の形状を制御する目的により行われる。これにより、開気孔の均一な網目状化が達成される。ホウ素化合物としては、 H_3BO_3 、 B_2O_3 、 $Li_2O \cdot nB_2O_3$ ($n=1\sim5$) 等を用いることができる。添加は焼成前で行われ、噴霧乾燥前のスラリーに添加するのが適当である。添加量は、マンガンに対するモル比(B/Mn)で0.0005～0.05の範囲であり、0.01～0.001の範囲が更に好ましい。ホウ素化合物は焼成後、ホウ酸化合物として複合酸化物顆粒表面及び開気孔内部に残存する。残存したホウ酸化合物は電池性能に悪影響を及ぼすため、水洗によりホウ素のマンガンに対するモル比(B/Mn)で0.0005未満になるまで除去することが好ましい。

ホウ酸化合物が電池性能に影響しない好ましい量の範囲は、マンガンに対するホウ素のモル比(B/Mn)で、0.0005未満であり、0.0003未満で

あることがさらに好ましい。

本発明のリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として用いた非水電解質二次電池は優れた放電レート特性を示す。この優れた放電レート特性は、本発明のリチウムマンガン複合酸化物の顆粒二次粒子内に存在する均一な網目状の多数の開気孔からもたらされたものと推定される。すなわち、放電レートはリチウムイオンの正極活物質内での輸送のされ易さに応じて良くなるが、正極活物質が多数の開気孔により網目状組織と化した結果、正極活物質内と外部電解液間のリチウムイオンの輸送距離が短くなり、輸送が容易になったものと推定される。

実施例

以下本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

実施例 1

炭酸リチウム粉末（平均粒子径 $7\ \mu\text{m}$ ）と電解二酸化マンガン粉末（平均粒子径 $3\ \mu\text{m}$ ）及びホウ酸を組成 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{B}_{0.01}\text{O}_4$ になるように秤量し、水を適量加えた後、湿式媒体攪拌式ミルで 1 時間粉碎した。固形分濃度が 15 wt % のスラリーとなるように水を加えて調整し、噴霧乾燥装置により水を蒸発させ、球状の顆粒乾燥粒子を得た。噴霧乾燥は熱風入口温度 250°C で行った。この乾燥粉末を 850°C で 5 時間焼成してリチウムマンガン複合酸化物とした。さらに 95°C 温水浴中で 1 時間洗浄し、濾過後乾燥して試料を得た。

実施例 2 ～ 4

実施例 1 で用いた炭酸リチウム、電解二酸化マンガン、ホウ酸の各粉末以外に添加剤（M）として、水酸化アルミニウム、酸化クロム、水酸化ニッケルの各粉末を追加して、組成 $\text{Li}_{1.1}\text{M}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}\text{B}_{0.01}\text{O}_4$ （ $\text{M}=\text{Al}$ 、 Cr 又は Ni ）となるように秤量した以外は実施例 1 とまったく同様な方法によって試料を得た。

実施例 5

実施例 1 で用いた炭酸リチウム、電解二酸化マンガン、ホウ酸の各粉末以外に添加剤として弗化リチウムと水酸化アルミニウムの各粉末を追加して、組成 $\text{Li}_{1.03}\text{Al}_{0.16}\text{Mn}_{1.81}\text{B}_{0.005}\text{O}_{3.8}\text{F}_{0.2}$ となるように秤量した以外は実施例 1 とまったく同様な方法によって試料を得た。

実施例 6

実施例 1 で用いた炭酸リチウム、電解二酸化マンガン、ホウ酸の各粉末以外に添加剤として、水酸化アルミニウム各粉末を追加して、組成 $\text{Li}_{1.08}\text{Al}_{0.15}\text{Mn}_{1.78}\text{B}_{0.01}\text{O}_4$ となるように秤量した以外は実施例 1 とまったく同様な方法によって試料を得た。

実施例 7

実施例 1 で用いた炭酸リチウム、電解二酸化マンガン、ホウ酸の各粉末以外に添加剤として、水酸化アルミニウム各粉末を追加して、組成 $\text{Li}_{1.01}\text{Al}_{0.33}\text{Mn}_{1.67}\text{B}_{0.01}\text{O}_4$ となるように秤量した以外は実施例 1 とまったく同様な方法によって試料を得た。

実施例 8

実施例 1 で用いた炭酸リチウム、電解二酸化マンガン、ホウ酸の各粉末以外に添加剤として、水酸化アルミニウム各粉末を追加して、組成 $\text{Li}_{1.12}\text{Al}_{0.01}\text{Mn}_{1.88}\text{B}_{0.01}\text{O}_4$ となるように秤量した以外は実施例 1 とまったく同様な方法によって試料を得た。

実施例 9

実施例 1 で用いた炭酸リチウム、電解二酸化マンガン、ホウ酸の各粉末以外に添加剤として、水酸化アルミニウム各粉末を追加して、組成 $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}\text{B}_{0.10}\text{O}_4$ となるように秤量した以外は実施例 1 とまったく同様な方法によって試料を得た。

実施例 1 0

実施例 1 で用いた炭酸リチウム、電解二酸化マンガン、ホウ酸の各粉末以外に添加剤として、水酸化アルミニウム各粉末を追加して、組成 $\text{Li}_{1.1}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}\text{B}_{0.005}\text{O}_4$ となるように秤量した以外は実施例 1 とまったく同様な方法によって試料を得た。

実施例 1 1

炭酸リチウム粉末（平均粒子径 $7\mu\text{m}$ ）と電解二酸化マンガン粉末（平均粒子径 $3\mu\text{m}$ ）とホウ酸を組成 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{B}_{0.01}\text{O}_4$ になるように秤量し、ジルコニア製ボールを入れたナイロン製ポットに移し、水を適量加えた後、ボールミルで 48 時間粉碎した。こうして得たスラリーにさらに水を加えて、固形分濃度 15 wt % になるように調整した。スラリーは 2 時間放置後でも固液分離を示さず、良好な分散状態を示した。噴霧乾燥装置によりスラリーから水を蒸発させ、球状の乾燥粒子を得た。噴霧乾燥は熱風入口温度 250°C 、出口温度 140°C で行った。得られた粉末を 850°C で 10 時間焼成し、試料を得た。この試料を塩酸に溶かし、その溶液を ICP を用いて測定し組成分析を行った。ホウ酸化合物を含めた試料の組成は $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{B}_{0.01}\text{O}_4$ であり、リチウムマンガン複合酸化物中のマンガンとホウ酸化合物中ホウ素との原子比 B/Mn は 0.0053 であった。

実施例 1 2

実施例 1 1 で用いた炭酸リチウム粉末、電解二酸化マンガン、ホウ酸の各粉末に水酸化アルミニウムを追加して組成 $\text{Li}_{1.1}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}\text{B}_{0.01}\text{O}_4$ になるように秤量し添加した以外は、実施例 1 1 と全く同様な操作を行った。得られた試料のホウ酸化合物を含めた組成は $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.8}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.01}\text{O}_4$ であり、リチウムマンガン複合酸化物中のマンガンとホウ酸化合物中のホウ素とのモル比 (B/Mn) は 0.0056 であった。

実施例 1 3

実施例 1 1 で用いた炭酸リチウム粉末、電解二酸化マンガン、ホウ酸の各粉末に酸化クロム Cr_2O_3 を追加して組成 $\text{Li}_{1.1}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}\text{B}_{0.01}\text{O}_4$ になるように秤量し添加した以外は、実施例 1 1 と全く同様な操作を行った。得られた試料のホウ酸化合物を含めた組成は $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.8}\text{Cr}_{0.1}\text{B}_{0.01}\text{O}_4$ であり、リチウムマンガン系複合酸化物中のマンガンとホウ酸化合物中ホウ素とのモル比 (B/Mn) は 0.0056 であった。

実施例 1 4

実施例 1 1 で用いた炭酸リチウム粉末、電解二酸化マンガン、ホウ酸の各粉末に水酸化アルミニウムと弗化リチウムを追加して組成 $\text{Li}_{1.1}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}\text{B}_{0.01}\text{O}_{3.9}\text{F}_{0.1}$ になるように秤量し添加した以外は、実施例 1 1 と全く同様な操作を行った。得られた試料のホウ酸化合物を含めた組成は $\text{Li}_{1.1}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}\text{B}_{0.01}\text{O}_{3.9}\text{F}_{0.1}$ であり、リチウムマンガン系複合酸化物中のマンガンとホウ酸化合物中ホウ素とのモル比 (B/Mn) は 0.0056 であった。

実施例 1 5

実施例 1 2 で得られたスピネル型マンガン酸リチウム粉末について、スラリー濃度 20 wt % で水中に懸濁させ、95℃で6Hr攪拌した。その後、固形物を濾過・乾燥して試料を得た。得られた試料を塩酸に溶かし、その溶液を ICP を用いて測定し組成分析を行った。ホウ酸化合物を含めた試料の組成は $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.8}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.0004}\text{O}_4$ であり、リチウムマンガン系複合酸化物中のマンガンとホウ酸化合物中ホウ素とのモル比 (B/Mn) は 0.00022 であった。

比較例 1

炭酸リチウム粉末を水酸化リチウム一水和物 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) 粉末に代えた以外は実施例 1 とまったく同様の方法によって試料を得た。なお、水酸化リチウム一水和物は噴霧乾燥前のスラリー中では水に完全に溶解した状態であった。

比較例 2 ~ 4

炭酸リチウム粉末を水酸化リチウム一水和物 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) 粉末に代えた以外は実施例 2～4 とまったく同様の方法によって試料を得た。なお、水酸化リチウム一水和物は噴霧乾燥前のスラリー中では水に完全に溶解した状態であった。

比較例 5

炭酸リチウム粉末を水酸化リチウム一水和物 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) 粉末に代えた以外は実施例 5 とまったく同様の方法によって試料を得た。なお、水酸化リチウム一水和物は噴霧乾燥前のスラリー中では水に完全に溶解した状態であった。

比較例 6

電解二酸化マンガン (平均粒子径 $15 \mu\text{m}$) と炭酸リチウム (平均粒子径 $3 \mu\text{m}$) の各粉末を組成 $\text{Li}_{1.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ になるように秤量し、乾式混合した後、 900°C で 12 時間焼成しリチウムマンガ複合酸化物となった試料を得た。

実施例 16

実施例 1 で噴霧乾燥に用いたスラリーに含まれる二酸化マンガンと炭酸リチウム混合粉末の粒度をレーザー回折散乱粒度計で測定した結果、平均体積粒子径は $0.65 \mu\text{m}$ であり、粒度分布の広さを示す標準偏差は 0.07 であった。

実施例 17

実施例 1～10、比較例 1～5 及び比較例 6 の試料について、組成を化学分析により、比表面積を BET 測定装置により、顆粒二次粒子の平均径をレーザー回折散乱粒度計により、顆粒を構成する結晶一次粒子の平均径を走査型電子顕微鏡観察により求め、表 1 に示される結果を得た。

〔表 1〕

	複合酸化物顆粒 二次粒子の組成	ホウ 素量 B/Mn	比表 面積 (m^2/g)	顆粒二次 粒子の 平均径 (μm)	結晶一次 粒子の 平均径 (μm)
実施例 1	$\text{Li}_{1.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$	0.0001	0.55	19.7	1.5
実施例 2	$\text{Li}_{1.08}\text{Al}_{0.10}\text{Mn}_{1.82}\text{O}_4$	0.0002	0.44	18.5	1.8
実施例 3	$\text{Li}_{1.07}\text{Cr}_{0.09}\text{Mn}_{1.84}\text{O}_4$	0.0001	0.56	19.5	1.2
実施例 4	$\text{Li}_{1.07}\text{Ni}_{0.10}\text{Mn}_{1.83}\text{O}_4$	0.0001	0.50	21.0	1.2
実施例 5	$\text{Li}_{1.02}\text{Al}_{0.15}\text{Mn}_{1.83}\text{O}_{3.8}\text{F}_{0.2}$	0.0002	0.38	17.5	2.0
実施例 6	$\text{Li}_{1.07}\text{Al}_{0.15}\text{Mn}_{1.78}\text{O}_4$	0.0002	0.51	19.1	1.7
実施例 7	$\text{Li}_{1.00}\text{Al}_{0.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$	0.0001	0.52	17.9	1.6
実施例 8	$\text{Li}_{1.11}\text{Al}_{0.01}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$	0.0001	0.50	18.5	1.5
実施例 9	$\text{Li}_{1.10}\text{Al}_{0.10}\text{Mn}_{1.80}\text{O}_4$	0.0002	0.48	16.8	1.6
実施例 10	$\text{Li}_{1.09}\text{Al}_{0.10}\text{Mn}_{1.81}\text{O}_4$	0.0002	0.49	19.7	1.7
比較例 1	$\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.93}\text{O}_4$	0.0001	0.48	18.5	1.4
比較例 2	$\text{Li}_{1.08}\text{Al}_{0.09}\text{Mn}_{1.83}\text{O}_4$	0.0002	0.40	19.0	1.8
比較例 3	$\text{Li}_{1.07}\text{Cr}_{0.10}\text{Mn}_{1.83}\text{O}_4$	0.0002	0.48	20.3	1.5
比較例 4	$\text{Li}_{1.07}\text{Ni}_{0.10}\text{Mn}_{1.83}\text{O}_4$	0.0001	0.42	18.0	1.0
比較例 5	$\text{Li}_{1.02}\text{Al}_{0.16}\text{Mn}_{1.82}\text{O}_{3.8}\text{F}_{0.2}$	0.0002	0.40	15.5	1.7
比較例 6	$\text{Li}_{1.11}\text{Mn}_{1.89}\text{O}_4$	0.0001	0.40	13.8	1.6

実施例 18

実施例 1～10、比較例 1～5 及び比較例 6 の試料について、顆粒二次粒子の断面写真を走査型電子顕微鏡により撮影した。この際、粉末を硬化性樹脂に埋め込み、表面研磨によって顆粒の切断面を露出させたものを撮影試料とした。電顕写真の画像解析処理を行い、顆粒二次粒子内に存在する開気孔の平均径と量を求め、表 2 の結果を得た。顆粒切断面の電顕写真（実施例 2、比較例 2 及び比較例 6）の例を第 1 図～第 3 図に示す。なお、開気孔平均径は気孔数 500～1000 個について個数平均値を採った。

〔表 2〕

	複合酸化物顆粒 二次粒子の組成	平均 開気孔径 (μm)	開気孔量 (vol%)
実施例 1	$\text{Li}_{1.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$	1.8	9.1
実施例 2	$\text{Li}_{1.08}\text{Al}_{0.10}\text{Mn}_{1.82}\text{O}_4$	2.2	8.4
実施例 3	$\text{Li}_{1.07}\text{Cr}_{0.09}\text{Mn}_{1.84}\text{O}_4$	2.8	12.2
実施例 4	$\text{Li}_{1.07}\text{Ni}_{0.10}\text{Mn}_{1.83}\text{O}_4$	2.5	5.5
実施例 5	$\text{Li}_{1.02}\text{Al}_{0.15}\text{Mn}_{1.83}\text{O}_{3.8}\text{F}_{0.2}$	1.5	15.5
実施例 6	$\text{Li}_{1.07}\text{Al}_{0.15}\text{Mn}_{1.78}\text{O}_4$	2.4	8.2
実施例 7	$\text{Li}_{1.00}\text{Al}_{0.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$	2.1	8.3
実施例 8	$\text{Li}_{1.11}\text{Al}_{0.01}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$	2.3	8.5
実施例 9	$\text{Li}_{1.10}\text{Al}_{0.10}\text{Mn}_{1.80}\text{O}_4$	2.2	8.5
実施例 10	$\text{Li}_{1.09}\text{Al}_{0.10}\text{Mn}_{1.81}\text{O}_4$	2.0	8.1
比較例 1	$\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.93}\text{O}_4$	1.1	2.0
比較例 2	$\text{Li}_{1.08}\text{Al}_{0.09}\text{Mn}_{1.83}\text{O}_4$	0.9	2.5
比較例 3	$\text{Li}_{1.07}\text{Cr}_{0.10}\text{Mn}_{1.83}\text{O}_4$	0.7	1.5
比較例 4	$\text{Li}_{1.07}\text{Ni}_{0.10}\text{Mn}_{1.83}\text{O}_4$	1.5	2.0
比較例 5	$\text{Li}_{1.02}\text{Al}_{0.16}\text{Mn}_{1.82}\text{O}_{3.8}\text{F}_{0.2}$	0.8	1.8
比較例 6	$\text{Li}_{1.11}\text{Mn}_{1.89}\text{O}_4$	0.3	0.5

実施例 19

実施例 11～14 で得られたスラリーの少量をメタノール中に入れ、超音波により分散し、粒子径分布をレーザー回折散乱法にて測定した。スラリーを構成する粉末の平均体積粒子径の結果を表 3 に示す。粒度分布の広さを示す標準偏差はいずれも 0.5 程度であった。次に、実施例 11～15 で得られた試料について、10 g をメスシリンダーに入れ、50 回振動前後の体積を測定し、粉末の嵩密度を求めた。また、平均粒子径を上述の測定法で求めた。結果を表 3 に併せて示す。さらに、実施例 11～15 で得られた試料の組織を走査型電子顕微鏡で観察した結果、いずれも結晶一次粒子は 1～5 μm の大きさであり平均粒子径は約 2 μm であった。顆粒二次粒子の平均径は約 20 μm であり、球状であった。

〔表 3〕

	スラリーを構成する粉末の体積平均粒子径 (μm)	マンガン酸リチウム粉末の嵩密度 (g/cm^3)		マンガン酸リチウム粉末の体積平均粒子径 (μm)
		振動前	振動後	
実施例 11	0.7	1.1	1.7	18
実施例 12	0.5	1.2	1.7	20
実施例 13	0.6	1.1	1.6	19
実施例 14	0.7	1.3	1.8	20
実施例 15	—	1.2	1.7	20

実施例 2 0

実施例 1 1 および 1 2 で得られた試料と導電剤／結着剤（アセチレンブラック／テフロン）を混合して正極物質とし、負極物質として金属リチウムを、電解液として LiPF_6 を溶解させたエチレンカーボネート／ジメチルカーボネート溶液を用いコインセル型電池を作成した。充放電試験は 60°C で電流密度 $0.4\text{ mA}/\text{cm}^2$ 、電圧 $4.3 \sim 3.0\text{ V}$ の範囲で行った。サイクル維持率を 10 回目と 50 回目の放電容量の差から求め表 4 の結果を得た。

〔表 4〕

	分析組成 (ホウ酸化合物を含めたリチウムマンガン系複合酸化物の組成)	初期 放電容量 (mAh/g)	サイクル 維持率 (%/cycle)
実施例 11	$\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{B}_{0.01}\text{O}_4$	104	99.94
実施例 12	$\text{Li}_{1.1}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}\text{B}_{0.01}\text{O}_4$	95	99.97
実施例 13	$\text{Li}_{1.1}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}\text{B}_{0.01}\text{O}_4$	96	99.96
実施例 14	$\text{Li}_{1.1}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}\text{B}_{0.01}\text{O}_{3.9}\text{F}_{0.1}$	100	99.97
実施例 15	$\text{Li}_{1.1}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}\text{B}_{0.0004}\text{O}_4$	96	99.98

実施例 2 1

実施例 1 ～ 1 0、比較例 1 ～ 5 及び比較例 6 の試料について、放電レート特性を測定した。各試料粉末と導電剤／結着剤（アセチレンブラック／テフロン系樹脂）を混合して正極活物質とし、負極活物質として金属リチウムを、電解液として LiPF_6 を溶解させたエチレンカーボネート／ジメチルカーボネート溶液を

用いコインセル型電池を作成した。これらの電池について室温にて放電レートを測定した。測定結果の例を第4図に示す。また、すべての試料についてレート維持率（0.3Cでの放電容量を基準としたときの5.5Cでの放電容量の比率）と放電容量を表5に示す。実施例1～10の試料は比較例1～5及び比較例6の試料に比べて優れた放電レート特性であることが明確である。

〔表5〕

	複合酸化物顆粒 二次粒子の組成	レート維持率 (%)	放電容量 (mAh/g)
実施例 1	$\text{Li}_{1.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$	99.0	110
実施例 2	$\text{Li}_{1.08}\text{Al}_{0.10}\text{Mn}_{1.82}\text{O}_4$	99.3	102
実施例 3	$\text{Li}_{1.07}\text{Cr}_{0.09}\text{Mn}_{1.84}\text{O}_4$	99.0	100
実施例 4	$\text{Li}_{1.07}\text{Ni}_{0.10}\text{Mn}_{1.83}\text{O}_4$	99.1	95
実施例 5	$\text{Li}_{1.02}\text{Al}_{0.15}\text{Mn}_{1.83}\text{O}_{3.8}\text{F}_{0.2}$	98.8	105
実施例 6	$\text{Li}_{1.07}\text{Al}_{0.15}\text{Mn}_{1.78}\text{O}_4$	99.0	100
実施例 7	$\text{Li}_{1.00}\text{Al}_{0.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$	99.1	105
実施例 8	$\text{Li}_{1.11}\text{Al}_{0.01}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$	98.9	102
実施例 9	$\text{Li}_{1.10}\text{Al}_{0.10}\text{Mn}_{1.80}\text{O}_4$	99.1	101
実施例 10	$\text{Li}_{1.09}\text{Al}_{0.10}\text{Mn}_{1.81}\text{O}_4$	99.2	103
比較例 1	$\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.93}\text{O}_4$	92.0	111
比較例 2	$\text{Li}_{1.08}\text{Al}_{0.09}\text{Mn}_{1.83}\text{O}_4$	91.5	104
比較例 3	$\text{Li}_{1.07}\text{Cr}_{0.10}\text{Mn}_{1.83}\text{O}_4$	91.0	100
比較例 4	$\text{Li}_{1.07}\text{Ni}_{0.10}\text{Mn}_{1.83}\text{O}_4$	91.5	93
比較例 5	$\text{Li}_{1.02}\text{Al}_{0.16}\text{Mn}_{1.82}\text{O}_{3.8}\text{F}_{0.2}$	92.0	104
比較例 6	$\text{Li}_{1.11}\text{Mn}_{1.89}\text{O}_4$	92.5	103

産業上の利用可能性

本発明のリチウムマンガ複合酸化物顆粒二次粒子は非水電解質二次電池の正極活物質として優れた放電レート特性を示す。従って、高出力リチウムイオン二次電池の正極材料として特に有用である。リチウムイオン二次電池の高出力化はハイブリッド電気自動車用途では特に要求されており、そのための有効な材料となる。それ以外のリチウムイオン二次電池の用途、例えばビュアー電気自動車用、電力貯蔵用、携帯機器用等の電源においても有用な正極材料として利用でき、工業的利用価値は高い。

請 求 の 範 囲

1. リチウムマンガン複合酸化物の結晶一次粒子が集合してなる顆粒二次粒子であって、

顆粒二次粒子内にマイクロメートルサイズの開気孔が多数存在し、その開気孔の平均径が $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ の範囲にあり、且つその開気孔の全体積が、顆粒二次粒子全体積に対して平均 $3 \sim 20 \text{ vol. } \%$ の範囲にあることを特徴とするリチウムマンガン複合酸化物顆粒二次粒子。

2. 顆粒二次粒子の比表面積が $0.2 \sim 1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、顆粒二次粒子の平均径が $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 、顆粒二次粒子を構成する結晶一次粒子の平均径が $0.5 \sim 4.0 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求の範囲第1項記載のリチウムマンガン複合酸化物顆粒二次粒子。

3. 組成式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{3-x-y}\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ (式中、X、Y、Zは、各々 $X = 1.0 \sim 1.2$ 、 $Y = 0 \sim 0.3$ 、 $Z = 0 \sim 0.3$ の範囲の数を表し；Mは、Al、Co、Ni、Cr、Fe、及びMgから選ばれる1種以上の元素を表す) で表示される請求の範囲第1項記載のリチウムマンガン複合酸化物顆粒二次粒子。

4. 請求の範囲第1項記載のリチウムマンガン複合酸化物顆粒二次粒子に不純物として含まれるホウ酸化合物の含有量が、リチウムマンガン系複合酸化物中のマンガンとホウ素とのモル比 (B/Mn) で、 0.0005 未満であることを特徴とするリチウムマンガン複合酸化物顆粒二次粒子。

5. 不純物として含まれるホウ酸化合物が、ホウ酸リチウム及び／又はホウ酸リチウムナトリウムであることを特徴とする請求の範囲第4項記載のリチウムマンガン複合酸化物顆粒二次粒子。

6. マンガン酸化物の微粉末と炭酸リチウムの微粉末、又はマンガン酸化物の微粉末と炭酸リチウム微粉末と請求の範囲第3項記載のMの元素を含む化合物を分散したスラリーを噴霧乾燥により顆粒化した後、 $700 \sim 900^\circ\text{C}$ の温度で焼成することを特徴とする請求の範囲第1項記載のリチウムマンガン複合酸化物顆粒二次粒子の製造方法。

7. マンガン酸化物の微粉末及び炭酸リチウムの微粉末の平均粒子径が $1 \mu\text{m}$

以下である請求の範囲第6項記載のリチウムマンガン複合酸化物顆粒二次粒子の製造方法。

8. マンガン酸化物の微粉末とリチウム源と開気孔形成剤、又はマンガン酸化物の微粉末と炭酸リチウム微粉末と請求の範囲第3項記載のMの元素を含む化合物と開気孔形成剤を分散したスラリーを、噴霧乾燥により顆粒化した後、700～900℃の温度で焼成することを特徴とする請求の範囲第1項記載のリチウムマンガン複合酸化物顆粒二次粒子の製造方法。

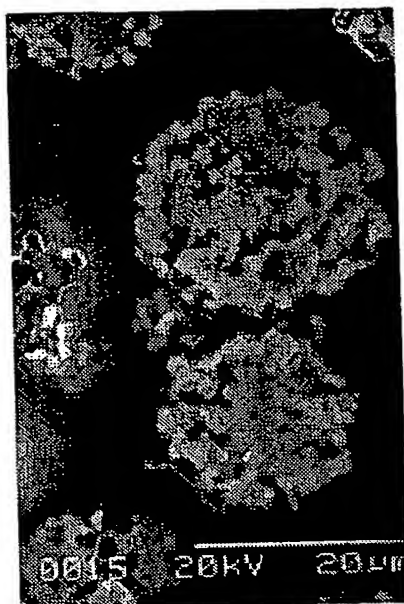
9. 開気孔形成剤が、平均粒子径1μm以下であり、且つ加熱により消失する物質であることを特徴とする請求の範囲第8項記載のリチウムマンガン複合酸化物顆粒二次粒子の製造方法。

10. スラリー中に、マンガン、リチウム、フッ素及び請求の範囲第3項記載のM以外の元素の化合物であって、且つ開気孔形成剤ではない化合物を添加剤として加えることを特徴とする請求の範囲第6項記載のリチウムマンガン複合酸化物粉末の製造方法。

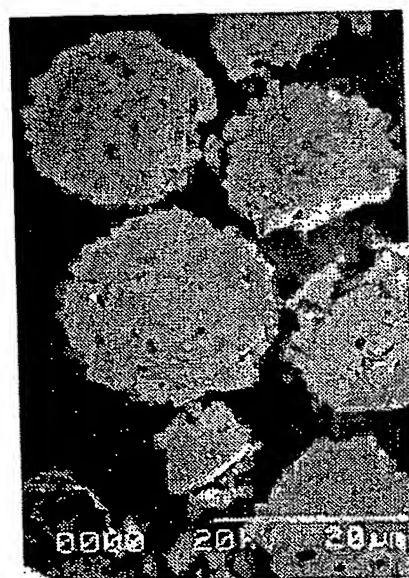
11. 添加物がホウ素化合物であり、該化合物を、マンガンとホウ素とのモル比(B/Mn)で、0.0005～0.05の範囲内で、スラリー中に加え、焼成後水洗によりホウ素を、該モル比(B/Mn)が0.0005未満になるまで、除去することを特徴とする請求の範囲第10項記載のリチウムマンガン複合酸化物顆粒二次粒子の製造方法。

12. 正極活物質として、請求の範囲第1項記載のリチウムマンガン複合酸化物粉末を用いることを特徴とする非水電解質二次電池。

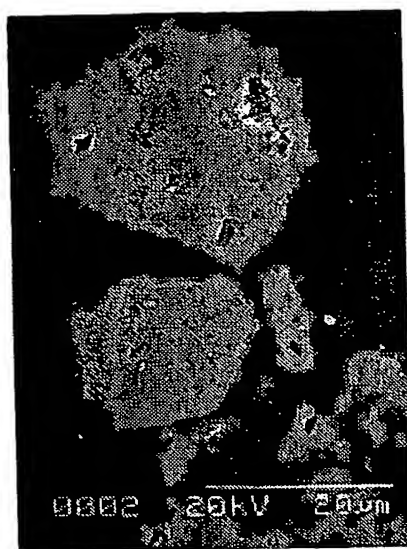
第 1 図



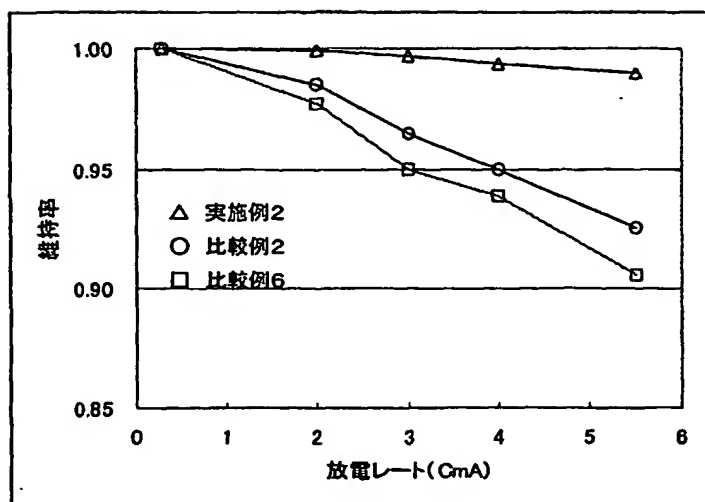
第 2 図



第 3 図



第 4 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/01877

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C01G45/02, H01M4/58, H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C01G45/02, H01M4/58, H01M10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2001-143687 A (Kao Corp.), 25 May, 2001 (25.05.01), Claims; Par. Nos. [0013], [0017]; examples (Family: none)	1-5, 12 6-11
X A	JP 2002-053321 A (Titan Kogyo Kabushiki Kaisha), 19 February, 2002 (19.02.02), Claims; Par. Nos. [0015] to [0025]; examples (Family: none)	1-7, 12 8-11
X A	WO 01/004975 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 18 January, 2001 (18.01.01), Claims; page 13, line 6 to page 14, line 6; examples; tables 1 to 3 & US 2003/0054248 A	1-5, 12 6-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* "A"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier document but published on or after the international filing date	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search
03 June, 2003 (03.06.03)Date of mailing of the international search report
17 June, 2003 (17.06.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/01877

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-323123 A (Dowa Mining Co., Ltd.), 24 November, 2000 (24.11.00), Claims; examples (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl¹ C01G45/02 H01M4/58 H01M10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl¹ C01G45/02 H01M4/58 H01M10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2001-143687 A (花王株式会社) 2001. 05. 25, 特許請求の範囲, 【0013】 , 【0017】 , 実施例 (ファミリーなし)	1-5, 12 6-11
X A	JP 2002-053321 A (チタン工業株式会社) 2002. 02. 19 特許請求の範 囲, 【0015】 - 【0025】 , 実施例 (ファミリーなし)	1-7, 12 8-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 06. 03

国際調査報告の発送日

17.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大工原 大二

4G

9343

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 01/004975 A(昭和電工株式会社)2001.01.18 特許請求の範囲, 第13頁第6行-第14頁第6行, 実施例, 表1-3	1-5, 12
A	& US 2003/0054248 A	6-11
A	JP 2000-323123 A(同和鉱業株式会社)2000.11.24 特許請求の範囲, 実施例(ファミリーなし)	1-12

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.